

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087228 A1

(51) 国際特許分類: C08L 83/14, C08G 77/54, G02F 1/1333, C08J 5/18, H01J 11/02, G02F 1/1337

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04336

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-111128 2002 年 4 月 12 日 (12.04.2002) JP

(71) 出願人 (中国, 韓国, オーストリア, ベルギー, ブルガリア, スイス, キプロス, チェッコ, ドイツ, デンマー

ク, エストニア, スペイン, フィンランド, フランス, 英国, ギリシャ, ハンガリー, アイルランド, イタリア, ルクセンブルグ, モナコ, オランダ, ポルトガル, スウェーデン, スロヴェニア, スロヴァキア, トルコについてののみ); クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラッセ 6 1 Muttensz (CH).

(71) 出願人 (日本についてののみ): クラリアント ジャパン 株式会社 (CLARIANT(JAPAN)K.K.) [JP/JP]; 〒113-8662 東京都文京区本駒込 2 丁目 2 番 8 号 文京グリーンコート センター オフィス 9 階 Tokyo (JP).

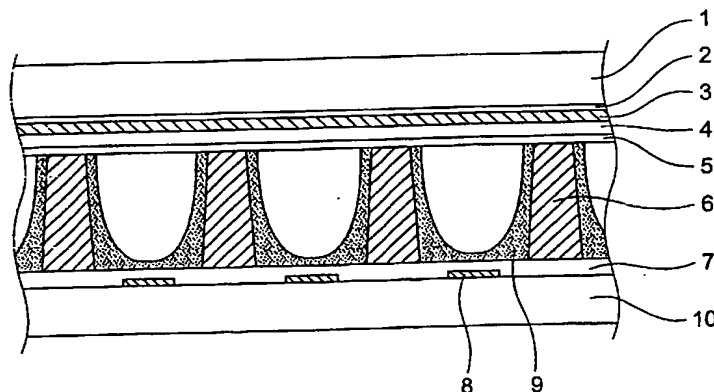
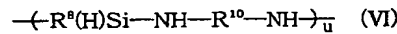
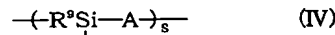
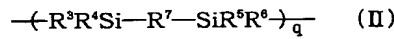
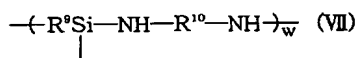
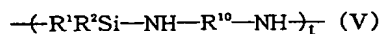
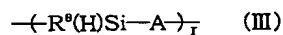
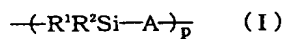
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田代 裕治 (TASHIRO, Yuji) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県小笠郡大

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION OF SILICON-CONTAINING COPOLYMER, SOLVENT-SOLUBLE CROSSLINKED SILICON-CONTAINING COPOLYMER, AND CURED ARTICLES OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: ケイ素含有共重合ポリマー組成物、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマー及びこれらの硬化物



(57) Abstract: A composition comprising a crosslinking agent and a silicon-containing copolymer having a number-average molecular weight of 500 to 1,000,000 which comprises essential units represented by the formulae (I) and (II) and may contain optional units represented by the formulae (III) to (VII) is reacted at -20 to 100°C for 1 to 3 hours. The resultant composition is applied to a substrate and thermally cured at 150°C or higher (e.g., 250°C). Thus, a cured article of the silicon-containing polymer is obtained which is excellent in various material properties. (In the formulae, A is NH or oxygen, and the proportions thereof are such that Si-O/(Si-N+Si-O) is from 0.01 to 0.99.)

[続葉有]



東町 千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社  
内 Shizuoka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.); 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ぱんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo (JP).

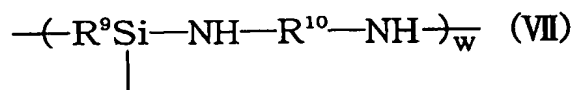
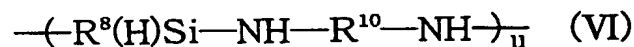
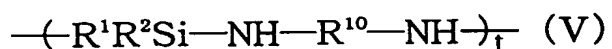
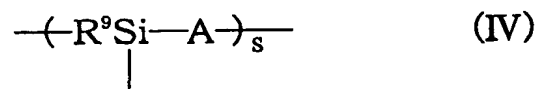
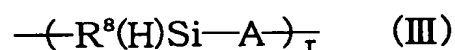
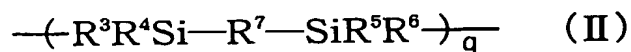
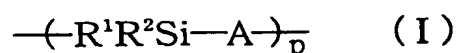
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

式(I)(II)を必須単位、式(III)～(VII)を任意単位とする数平均分子量500～1,000,000のケイ素含有共重合ポリマーと架橋剤からなる組成物を-20～100℃で1～3時間反応させ、それを基体に塗布し、150℃以上(例250℃)で加熱硬化させ、各種物性に優れるケイ素含有ポリマーの硬化物を得る技術に関する。



(ただし、Aは NH 又は O であり、その比率は  
 $\text{Si---O} / (\text{Si---N} + \text{Si---O}) = 0.01 \sim 0.99$  の関係にある。)

## 明 細 書

ケイ素含有共重合ポリマー組成物、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマー及びこれらの硬化物

5

## 技術分野

本発明は、架橋剤を含有するケイ素含有共重合ポリマー組成物、架橋剤により架橋されたケイ素含有共重合ポリマー及びこの架橋されたケイ素含有共重合ポリマーにより構成される、耐熱性及び透明性に優れ、比誘電率が低く、可撓性及び機械的強度に優れたフィルム或いは被膜、更には前記ケイ素含有共重合ポリマー組成物の硬化物を誘電体層、隔壁（リブ層）及び／又は真空封止剤として有するプラズマディスプレイ表示装置（PDP）あるいは前記硬化物を層間絶縁膜及び／又は配向膜として有する液晶表示装置（LCD）などに関する。

15

## 背景技術

耐熱性高分子に関しては、Rocho らによりシリコンが合成されて以来、フッ素系材料、ポリベンズイミダゾール、芳香族ポリアミド、ポリイミド等の芳香族・複素環高分子が研究されてきている。更に近年、宇宙・航空分野の発達に伴ない耐熱性の要求が高まり、芳香族・複素環系高分子において研究の進展が見られ、芳香族ポリイミドの改良が進められている。またこの他に、ポリボロシロキサン、ポリチタノシロキサンのように主鎖がSi、Ti、Bなどの金属元素とO、Nなどからなる有機金属ポリマーが研究されている。

20

また、さまざまな用途で用いられている耐熱・絶縁材料について、近年、更なる耐熱性の向上が要求されている。例えば、耐熱・絶縁材料の

用途の一つとして、発電機、高圧交流モータ、産業用直流モータ、電車モータ等の高圧回転機分野が挙げられる。これらの高圧回転機に属するものは大容量化、高圧化への傾向があり、小形化、高耐熱性も要求されている。これらの分野においての耐熱・絶縁材料には、大気中400℃  
5 を超える耐熱性が要求されるものもあり、更に、耐熱性ととも高絶縁性、可撓性、機械的特性等も必要とされる。

耐熱・絶縁材料の他の用途としては、PDP、LCDなどの表示装置の絶縁または誘電体層、薄膜半導体装置の層間絶縁膜、600℃低温プロセス対応Pre-Metal-Dielectric Layer (PMD) 材料などの半導体素子材料、表示装置の前面板、種々の用途で  
10 用いられる耐熱性フィルム、耐熱性シートあるいは耐熱コーティング、プラスチック光ファイバー、耐熱・絶縁性糸、電線被覆などを含め種々のものが挙げられる。これら用途においては、上記の如き耐熱性、可撓性、機械的特性に加え、透明性、誘電特性等の光学的特性、電気的特性  
15 が要求されるものもある。更には、セラミックス複合材、セラミック-金属接着剤、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 等のセラミックス材料との高機能化製品、他のポリマーとのブレンドによる高機能化製品などの分野の材料としても利用が試みられている。しかしながら、現在の耐熱性高分子のうち有機ポリマーに関しては、実用化されている耐熱温度は300℃以下で  
20 ある。

一方、シリコン樹脂、ポリボロシロキサン樹脂等の有機金属ポリマーは、ポリマーの熱安定性が高いこともあり、500℃以上の高い耐熱性を有する。ところが、有機高分子は分子構造が分岐の少ない線状構造であるのに対し、有機金属ポリマーは分岐の多い網目構造を有しており  
25 、OH基同士の脱水素縮合反応あるいは酸化反応により、巨大な三次元網目構造が形成され、その結果可撓性に乏しく、使用用途が限られたも



への用途への適用が考えられる。この特願 2001-99092 において提案したケイ素含有共重合ポリマーの焼成膜を透明電極又はアドレス電極を被覆する誘電体層とする PDP については、本発明者は特願 2001-108593（特開 2002-304949）として出願を行った。しかしながら、前記ケイ素含有共重合ポリマーの硬化温度は 400℃程度と高い。例えば LCD、PDP などの各種被膜形成材料あるいは封止材などの材料として前記ケイ素含有共重合ポリマーの硬化物を用いる場合、LCD、PDP などの製造プロセスにおいては硬化温度が 250℃以下であることが要求される場合も多々あり、350℃以上の硬化を必要とする前記ポリマーが使用できない場合もでてくる。前記ポリマーの硬化温度が 250℃以下とすることができれば、殆どの LCD、PDP などの FPD 用途において適用が可能となり、有用性が増す。また前記ポリマーは耐アルカリ性など耐薬品性についても更に向上を図るなどの改善すべき余地がある。更には、耐熱性、機械的特性、可撓性、透明性、比誘電率なども従来のものに比べ更に向上が求められている。また、1 回の塗布により形成される塗膜の膜厚を更に厚くできる材料も求められている。さらに、PDP 装置の誘電体層等の形成においては、減圧下での高温加熱プロセスが不可避であるため、特願 20001-99092 で提案したケイ素含有共重合ポリマーについて、減圧下での高温加熱に対する耐久性をさらに向上させ、減圧下での高温加熱の際に例えばガスなどの発生がない材料の開発も望まれている。

本発明の目的は、上記の課題を解決した、即ち、低温で硬化できるとともに、大気中での硬化によっても無色で高い透明性を有し、400℃以上の耐熱性、特に減圧下における 400℃以上の加熱に対する耐久性もあり、高い耐薬品性並びに低い比誘電率を示すフィルムまたは被膜などを形成することができるケイ素含有共重合ポリマー組成物及びこの組

成物から形成された部分架橋され溶剤に可溶性の架橋ケイ素含有共重合ポリマーを提供することである。

また、本発明の目的は、上記特性を有するとともに、一回の塗布により形成される膜厚が厚く、機械的強度及び可撓性にも優れたフィルムまたは被膜などを形成することができる部分架橋されたケイ素含有共重合ポリマー及びこの部分架橋されたケイ素含有共重合ポリマーを形成するために用いられるケイ素含有共重合ポリマー組成物を提供することである。

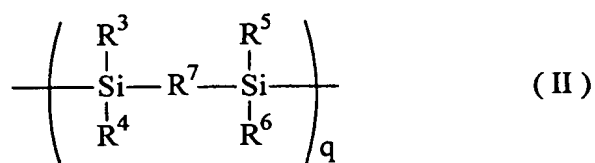
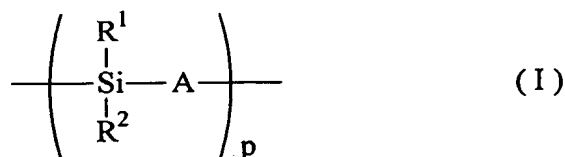
また、本発明の目的は、上記組成物あるいは上記溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを硬化させる方法、耐熱性、耐薬品性、透明性に優れ、誘電率の低いフィルムまたは被膜、あるいはこのようなフィルムまたは被膜を含む架橋ケイ素含有共重合ポリマーを誘電体層、隔壁（リブ層）及び／又は真空封止剤として用いたプラズマディスプレイ表示装置（PDP）あるいはこれを層間絶縁膜及び／又は配向膜として用いた液晶表示装置（LCD）などの表示装置または前記架橋ケイ素含有共重合ポリマーを層構成材などとして有する半導体装置を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者は、鋭意検討、研究を重ねた結果、前記特願2001-99092により提案した大気中での硬化によっても着色することなく、耐熱性、透明性、誘電特性などに優れたケイ素含有共重合ポリマーの改善点として挙げられた硬化温度の低下、減圧下での耐熱性及び耐薬品性の改善が、前記ケイ素含有共重合ポリマーを大気中のわずかな水分と反応してポリマーと結合を作る架橋剤と組み合わせて使用することにより解決されることを見出して、本発明を成したものである。

すなわち、本発明は、以下の構成からなるものである。

〔１〕数平均分子量が５００～１，０００，０００であり、少なくとも下記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される構造単位を含むケイ素含有共重合ポリマーと架橋剤を含有することを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー組成物。



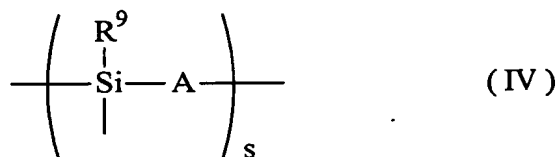
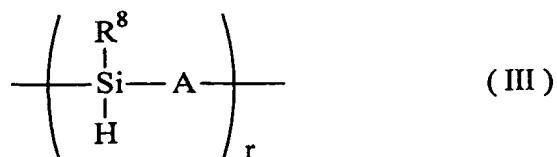
〔上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $R^7$ は二価の基を表し、 $A$ は $NH$ 又は $O$ を表す。また、構造単位（Ⅰ）及び（Ⅱ）はランダムであり、それぞれのモル比 $p$ 及び $q$ はゼロを除く任意の数であり、共重合ポリマー中の $Si-O$ 結合及び $Si-N$ 結合の割合は、

$$Si-O / (Si-N + Si-O) = 0.01 \sim 0.99$$

である。]

〔２〕ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式（Ⅲ）及び（Ⅳ）の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする上記〔１〕記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

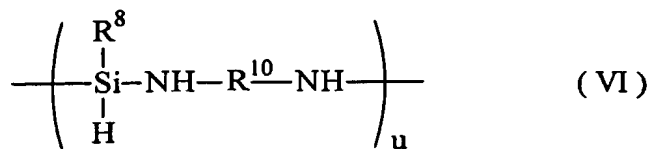
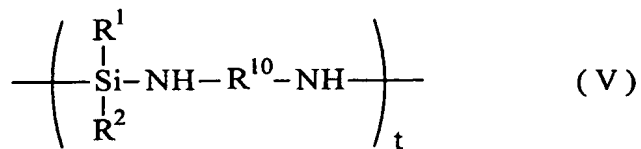


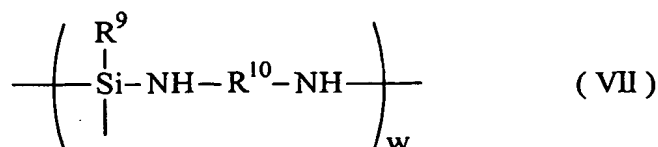


〔上式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、  
 シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{A}$ は $\text{NH}$ 又は $\text{O}$ を表す。また、  
 ポリマー中の構造単位 (I) から (IV) はランダムであり、それぞれのモル比  $p$ 、 $q$ 、 $r$  及び  $s$  は以下の関係をとる。

$$q / (p + q + r + s) = 0.01 \sim 0.99$$

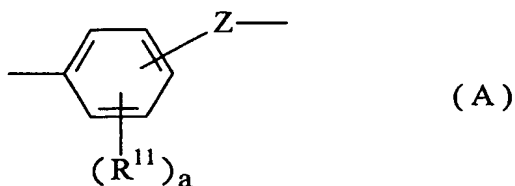
〔3〕 ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式 (V)、(VI) 及び (VII) の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする上記〔1〕又は〔2〕記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。



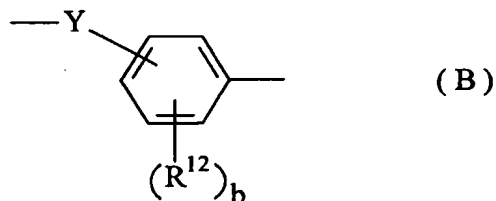


〔上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 $\text{R}^{10}$ は二価の芳香族基である。また、構造単位 (V) ~ (VII) はランダムであり、 $t$ 、 $u$  及び  $w$  はゼロを除く任意の数である。〕

〔4〕前記二価の芳香族基がアラルキレン基、ナフチレン基又は下記一般式 (A) で表される基であることを特徴とする上記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。



〔上式中、 $\text{R}^{11}$ はハロゲン原子又は低級アルキル基、 $a$ は0~4の整数、 $Z$ は直接結合しているか又は下記一般式 (B) で表される基である。〕



〔式中、 $\text{R}^{12}$ はハロゲン原子又は低級アルキル基、 $b$ は0~4の整数、 $Y$ は直接結合しているか又は二価の基である。〕

〔5〕前記架橋剤が、ケイ素含有架橋剤であることを特徴とする上記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

〔６〕前記ケイ素含有架橋剤が、テトライソシアネートシラン、トリイソシアネートシラン、テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記〔５〕に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

５ 〔７〕上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物において、更に架橋促進剤が含有されていることを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー組成物。

〔８〕前記架橋剤が、熱により酸を発生する化合物であることを特徴とする上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

１０ 〔９〕前記熱により酸を発生する化合物が、ベンゼン環を有する過酸化物であることを特徴とする上記〔８〕に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

〔１０〕前記過酸化物が、３，３′，４，４′－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンまたはその誘導体であることを特徴とする上記〔９〕に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

〔１１〕上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物を加熱することにより形成された架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

２０ 〔１２〕上記〔１１〕に記載の架橋ケイ素含有共重合ポリマーが溶剤可溶性であることを特徴とする架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

〔１３〕上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物を１５０℃以上の温度で加熱することを特徴とするケイ素含有共重合ポリマーの硬化方法。

２５ 〔１４〕上記〔１２〕に記載の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの溶剤溶液を基材に塗布し、１５０℃以上の温度で加熱することを特

徴とする溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの硬化方法。

〔15〕上記〔13〕又は〔14〕の方法で加熱硬化されたフィルムまたは被膜。

〔16〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物の架橋硬化物を誘電体層、隔壁（リブ層）及び／又は真空封止剤として有するプラズマディスプレイ表示装置。

〔17〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物の架橋硬化物を層間絶縁膜及び／又は配向膜として有する液晶表示装置。

更に、本発明によれば、より好ましい態様として下記の態様を含むケイ素含有共重合ポリマー組成物及び溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーが提供される。

① 前記一般式（I）～（VII）の構造単位において、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ がそれぞれ独立にメチル基又はフェニル基である前記のケイ素含有共重合ポリマー組成物又は溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

② 前記一般式（II）及び（V）～（VII）の構造単位において、 $R^7$ 及び $R^{10}$ がアリーレン基である前記のケイ素含有共重合ポリマー組成物又は溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

また、本発明のケイ素含有共重合ポリマー組成物あるいは溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーは、適宜の基体に塗布されるなどして被膜を形成した後加熱硬化する、或いは注型後加熱硬化するなどして形成された成形体などの形態で用いられる。硬化物は、耐熱性を有するため、一般的な耐熱性材料或いは耐熱性層などとして、またハードコーティングフィルムなどとしても用いられる。これらの他、硬化物は低誘電率を有し、無色透明であり、機械的強度も強く、耐アルカリ性など耐薬品

性にも優れていることなどの特性を有することから、例えば以下の如き用途或いは使用態様を挙げることができる。

(a) P D P 前面板用及び背面板用誘電体層、P D P リブ（隔壁）用材料並びに P D P 真空封止剤

5 (b) F P D パネル封止材

(c) L C D 用層間絶縁膜及び配向膜

(d) 半導体素子後工程のバッファークコート及び保護膜

(e) 半導体素子の層間絶縁膜

(f) インクジェットプリンターの耐アルカリ性コーティング

10 (g) 表示素子の前面表示板

(h) 6 0 0℃低温プロセス対応 P M D 材料

(i) 光ファイバー

(j) 耐熱性接着剤及び耐熱性塗料

(k) 電線被覆

15 (l) セラミックスとの複合材

(m) 耐熱、絶縁性糸

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの硬化膜を用いて形成された誘電体層を有する A C 型プラズマディスプレイパネルの模式断面図である。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明を更に具体的に説明する。

25 本発明の溶剤可溶性あるいは溶剤不溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーは、前記一般式 ( I ) 及び ( II ) の構造単位を有するか、あるいは一

般式 (I) 及び (II) の構造単位と一般式 (III) ~ (VII) で表される構造単位の少なくとも一種の構造単位とを有し、数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 の範囲にあるケイ素含有共重合ポリマー（以下「ベースポリマー」ということがある。）を、架橋剤により架橋する、或いは架橋、硬化することにより製造される。溶剤可溶性のポリマーとなるか、更に架橋、硬化が進んで溶剤不溶性の硬化物となるかは、加熱の温度及び加熱時間、架橋剤の種類、量、架橋促進剤が用いられる場合には架橋促進剤の種類、量など種々の因子による。

例えば、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを製造するための架橋は、通常、ベースポリマーと架橋剤、及び必要に応じ用いられる架橋促進剤等の他の添加剤を溶剤に溶解した状態で、適宜の温度、例えば -20 ~ 100℃ の温度で行われる。したがって、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの製造の際には、加熱を行わなくてもよいし、必要であれば加熱してもよい。また反応時間は、反応温度により適宜の時間とすればよく、例えば加熱下に反応を行う場合、通常反応時間は 1 ~ 3 時間程度である。

この架橋反応によって得られた溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーは、例えば基体などに塗布され、更に架橋が進み硬化が起る温度、例えば 150℃ 以上の温度に加熱（焼成）されて硬化物とされる。こうして得られた硬化物は、耐熱性、機械的強度、透明性、絶縁性（誘電特性）、耐薬品性などの特性が優れていることから、上記の如き種々の用途で利用することができる。

なお、どのような温度で硬化物が得られるかは、使用されるベースポリマーの種類、架橋剤の種類、架橋促進剤が用いられる場合には該架橋促進剤の種類などによっても異なる。例えば架橋剤として後述の 3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノ

ンを用いる場合であれば、この架橋剤は150℃で分解し、硬化が開始される。このため、本発明においての架橋硬化温度の下限値は硬化物が得られる限り特に限定されるものではないが、架橋硬化温度は、通常150℃以上であればよい。硬化をより完全に行うためには、通常更に高い温度、例えば200℃以上の温度で硬化を行うことがより好ましく、  
5 更には250℃程度であることがより好ましい。

更に、本発明においては、架橋反応は、架橋剤により二以上のケイ素含有共重合ポリマー分子が架橋されたものの他、架橋剤が一のケイ素含有共重合ポリマーと反応しているもの、即ち、架橋剤がケイ素含有共重合ポリマーに付加したものを含むものであり、したがって、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーという場合には、架橋剤が一のケイ素含有共重合ポリマーと結合した、架橋性のケイ素含有共重合ポリマーをも含むものである。

(ベースポリマー)

15 本発明のケイ素含有共重合ポリマー組成物において用いられるベースポリマーについて更に説明する。本発明の溶剤可溶性あるいは溶剤不溶性の硬化した架橋ケイ素含有共重合ポリマーを製造する際に用いられるベースポリマーは、前記一般式(II)、更には場合により(V)～(VII)で表される構造単位を有する。本発明で用いられるベースポリマーは、  
20 これら構造単位に含まれる基のC=C結合により結合エネルギーが上昇され、また二官能基( $R^7$ 、場合により $R^{10}$ )の導入によってポリマーの直鎖化が進行し、もちろんSi結合によって酸化安定性が高いので、硬化によって得られた硬化ポリマーは400℃以上の耐熱性を有する上に、可撓性を併せ持ち、しかも前記一般式(IV)、場合により(VII)の構造単位を有することから、機械的強度が高く、更に、前記一般式(I)及び(III)～(VII)中の-NH-基並びに一般式(III)及び(VI

) 中の  $\text{Si}-\text{H}$  の存在により、加熱により硬化が進み、更に耐熱性で強度の強いものを得ることができる。また  $\text{Si}-\text{O}$  結合を有することから、硬化ポリマーは無色で透明性に優れ、しかも大気中で硬化した場合においても無色で、優れた透明性を有する硬化ポリマーを形成することができるものである。 $\text{Si}-\text{H}$  を有する一般式 (III) 及び (VI) の構造単位、また  $-\text{NH}-$  を有する一般式 (I) 及び (III) ~ (VII) の構造単位が存在する場合、加熱硬化の際に硬化の制御を容易に行うことができるという特徴を有するものである。

なお、一般式 (I) ~ (VII) の各構成単位の結合順序はランダムであり、また各構成要素の比  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  又は  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $w$  は通常下記の範囲を取り得る。

$$p / (p + q + r + s) = 0.01 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.1 \sim 0.5$$

$$q / (p + q + r + s) = 0.01 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.2 \sim 0.75$$

$$r / (p + q + r + s) = 0 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.01 \sim 0.2$$

$$s / (p + q + r + s) = 0 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.1 \sim 0.5$$

又は、

$$p / (p + q + r + s + t + u + w) = 0.01 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.1 \sim 0.5$$

$$q / (p + q + r + s + t + u + w) = 0.01 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.1 \sim 0.75$$

$$(t + u + w) / (p + q + r + s + t + u + w) = 0 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.01 \sim 0.5$$

$$(r + u) / (p + q + r + s + t + u + w) = 0 \sim 0.99, \text{好ましくは } 0.01 \sim 0.5$$



しくは0.01~0.2

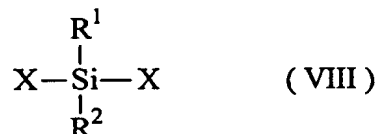
$(s + w) / (p + q + r + s + t + u + w) = 0 \sim 0.99$ 、好ましくは0.1~0.75

更に、ポリマー中のSi-O結合及びSi-N結合の割合は、

5  $Si-O / [(Si-N) + (Si-O)] = 0.01 \sim 0.99$

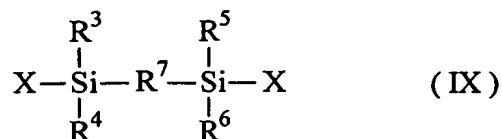
であるが、好ましくは0.1~0.95である。

前記ベースポリマーは、いずれの方法により製造されたものであってもよい。好ましい製造方法としては、下記一般式(VIII)：



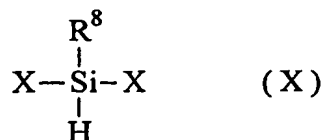
10 (式中、 $R^1$ 、及び $R^2$ は上記定義されたものであり、またXはハロゲン原子を表す。)

で表されるオルガノポリハロシランと、一般式(IX)：



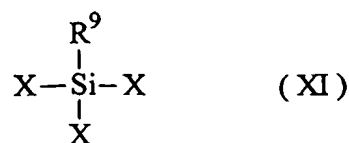
(式中、 $R^3 \sim R^7$ 及びXは上記定義されたものである。)

15 で表されるジシリル化合物とを含む混合物、或いは必要に応じこれに更に一般式(X)：



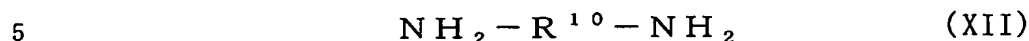
(式中、 $R^8$ 及びXは上記定義されたものである。)

及び／又は一般式(XI)：



(式中、 $\text{R}^9$ 及び $\text{X}$ は上記定義されたものである。)

で表されるオルガノポリハロシランが含まれた混合物を、必要であればまず一般式 (XII) :



(式中、 $\text{R}^{10}$ は上記定義されたものである。)

で表されるジアミンと反応させた後、適切な溶媒に分散させた水と反応させ、その後アンモニアとの反応を実施して、未反応のハロシランを完全に反応させる方法が挙げられる。

- 10 本発明において用いられるベースポリマーであるケイ素含有共重合ポリマーを製造する際に出発原料として用いられる、上記一般式 (VIII)、(X) 又は (XI) で表されるオルガノポリハロシランにおいて、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又は
- 15 アルコキシ基から選ばれるが、通常、炭素数が1～7、好ましくは1～5、更に好ましくは1～2のアルキル基、炭素数が2～7のアルケニル基、炭素数が5～7のシクロアルキル基、及びアリール基が一般的であり、 $\text{X}$ は、通常フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子、好ましくは塩素原子である。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、
- 20 ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。さらに、アルキルシリル基 (モノ、ジ又はトリ置換体)、アルキルアミノ基 (モノ又はジ置換体)、及びアルコキシ基としては、通常、炭素原子を1～7個有するものが使用

される。なお、 $R^1$ と $R^2$ は同一であってもよいし、それぞれ異なっている  
てもよい。前記一般式(VIII)で表される化合物としては、ジフェニル  
ジクロロシランが好ましく、前記一般式(X)で表される化合物として  
は、メチルジクロロシランが好ましく、前記一般式(XI)で表される化  
5 合物としては、フェニルトリクロロシランが好ましい。

一方、本発明におけるケイ素含有共重合ポリマーを製造する際に出発  
原料として用いられる、一般式(IX)で表されるジシリル化合物の $R^3$   
～ $R^6$ は、一般式(VIII)、(X)及び(XI)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ 同  
様、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラ  
10 ルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基から  
選ばれ、またXはハロゲン原子である。これらの基或いは原子の具体例  
は、一般式(VIII)、(X)及び(XI)で表されるオルガノポリハロシラ  
ンにおける $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ におけるものと同様のものが挙げら  
れる。また $R^7$ の二価の基としては、アラルキレン基、ナフチレン基又  
15 は前記一般式(A)で表される基等の二価の芳香族基が好ましい。 $R^7$   
としては、具体的には、例えばアルキレン基、アルケニレン基、シクロ  
アルキレン基、アリーレン基、アルキルイミノ基若しくはアルキルシリ  
レン基等が挙げられ、アリーレン基が好ましい。

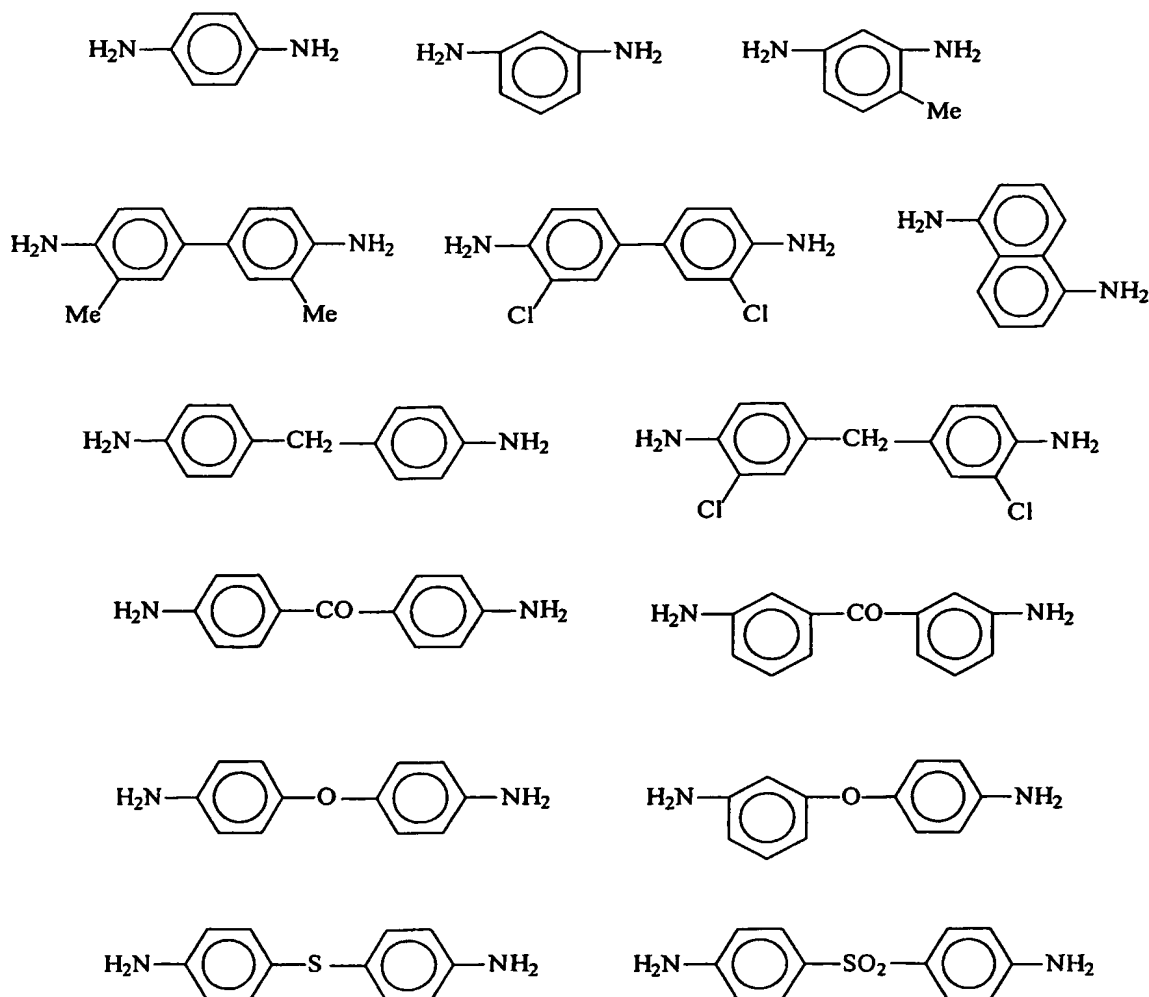
また、アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレ  
20 ン基、ベンジリデン基、フェネチリデン基、 $\alpha$ -メチルベンジリデン基  
、シンナミリデン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

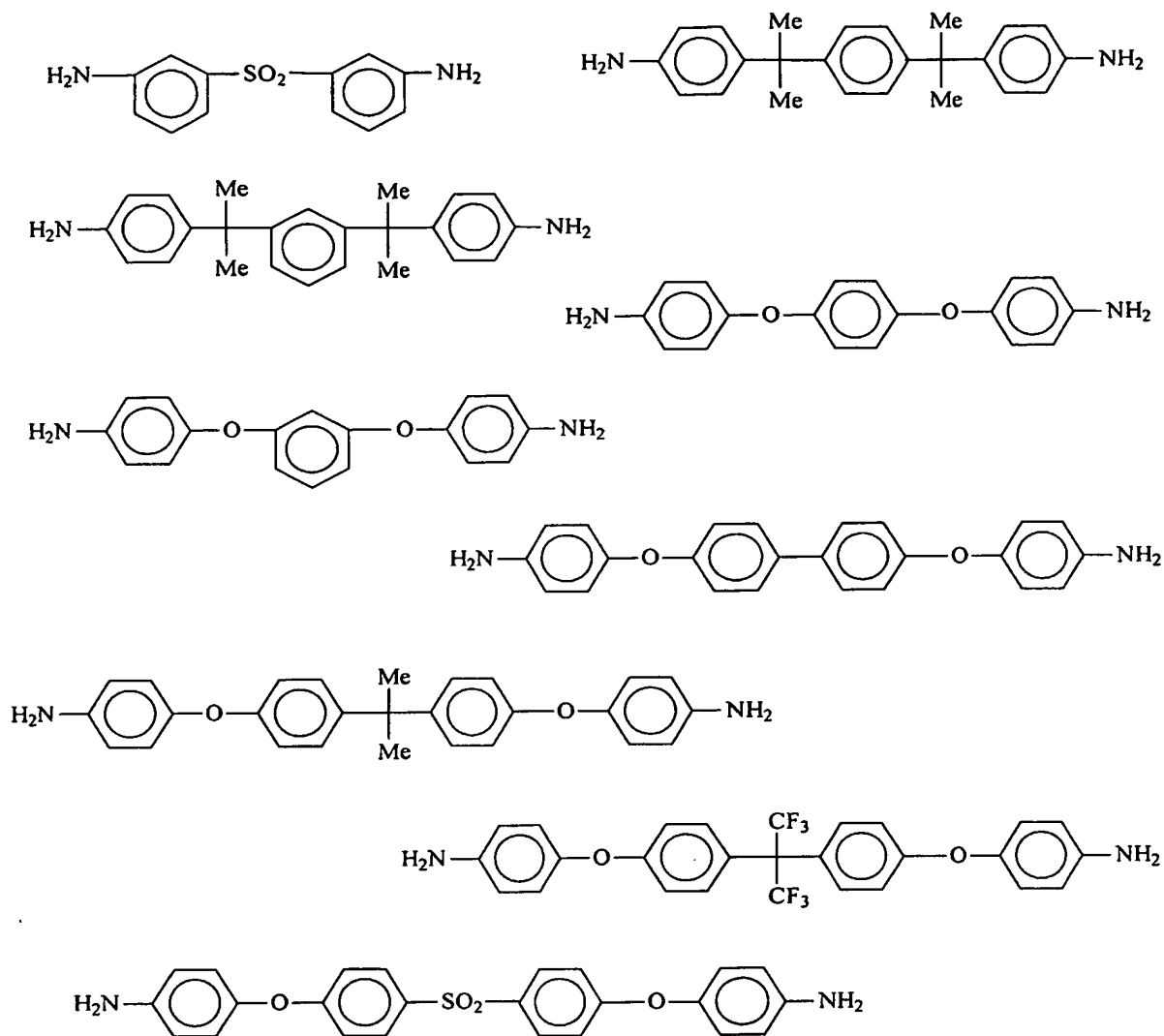
一般式(IX)で表される化合物としては、具体的には1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼンが好ましいものである。

ベースポリマーの製造においては、上記のとおり、オルガノポリハロ  
25 シラン類とジシリル化合物との混合物を、必要に応じ、まず一般式(XII)  
: $NH_2-R^{10}-NH_2$ で表されるジアミンと反応させる。一般式(XII)

）における $R^{10}$ は、二価の芳香族基であり、アラルキレン基、ナフチレン基又は前記一般式（A）で表される基であることが好ましい。

以下に、一般式（XII）で示されるジアミンの具体例を挙げる。 $R^{10}$ としてはこの具体例に示されるように、フェニレン基等のアリーレン基、  
5      ビフェニレン基等種々の二価の芳香族基が挙げられるが、アリーレン基が好ましいものである。なお、以下で例示された化合物はいずれも一般式（XII）で示されるジアミンとして好ましい化合物を単に例示したにすぎないもので、本発明の一般式（XII）で表されるジアミンが下記例示化合物に限られるものではない。





これらのジアミンの中では、特にパラフェニレンジアミン（p-PDA）、メタフェニレンジアミン（m-PDA）、4,4'-ジフェニルジアミノエーテル（オキシジアニリン、ODA）が好ましい。

反応溶媒としては、ルイス塩基及び非反応性溶媒の単独あるいは混合物のいずれを使用してもよい。この場合、ルイス塩基としては、例えば3級アミン類（トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、及びトリエチルアミン等のトルアルキルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアリニン及びこれらの誘導体）、立体障害性の基を

有する 2 級アミン類、フォスフィン、スチピン、アルシン及びこれらの誘導体等（例えばトリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリメチルアルシン、トリメチルスチピン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等）を挙げることができる。中でも、低沸点でアンモニアより塩基性の小さい塩基（例えばピリジン、ピコリン、トリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン）が好ましく、特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。

非反応性溶媒としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒；ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素；脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。これらの中でも好ましいのは、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromoホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1, 2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジグリム等の炭化水素である。これらの溶媒のうち、安全性などの点から、ジクロロメタン、キシレン及びN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。また、ピリジン/ジクロロメタン混合溶媒も好ましいものである。

上記製造法においては、最初に前記一般式 (VIII)、(X)、及び必要に

応じ一般式 (XI) で表されるオルガノポリハロシランと一般式 (IX) で表されるジシリル化合物とを有機溶媒中で混合し、続いて必要であればまず前記一般式 (XII) で表されるジアミンを反応させるが、オルガノポリハロシランとジシリル化合物との混合割合は、モル比で 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲内であればよく、好ましくは 90 : 10 ~ 10 : 90 であり、更に好ましくは 80 : 20 ~ 40 : 60 である。また、上記両ハロケイ素化合物とジアミンとの使用割合は、モル比で 100 : 0 ~ 10 : 90 の範囲であればよいが、好ましくは 100 : 0 ~ 25 : 75 であり、更に好ましくは 100 : 0 ~ 40 : 60 である。また、ジアミンによるアミン変性量としては、両ハロケイ素化合物の理論反応量の 0 ~ 50 mol % とするのが好ましい。溶媒中のハロケイ素化合物の濃度は任意に選択することができるが、1 ~ 25 重量% の範囲とするのがよい。温度は反応系が液体となる範囲 (典型的には -40 °C ~ 300 °C) ならいずれでもよい。また、圧力は一般的には常圧ないし加圧下であるが、窒素加圧下が好ましい。

前記ハロケイ素化合物とジアミンとの反応を実施した後、或いはジアミンとの反応を行うことなくハロケイ素化合物に適宜の溶媒に分散させた水を加えて反応させ、Si-O 結合を生成させる。このとき水を分散させる溶媒としては、上記のジアミンとの反応における溶媒と同様のものを用いることができる。特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。また、水との反応においては、反応系への水の注入速度がポリマーの生成に大きな影響を与える。注入速度が速い場合には、ポリマーの生成が十分に行われなかった場合がある。水の注入速度としては、0.1 mol H<sub>2</sub>O / min 以下が望ましい。更に、反応温度もポリマーの生成に重要な役割を果たす。ハイドロリシス反応の温度は、通常 -40 °C ~ 20 °C、より好ましくは -20 °C ~ 5 °C である。反応温度が

高い場合、ポリマーの生成が十分に行われない場合がある。

水との反応が終了した後、アンモニアを加えてアミノリシス反応を実施し、ハロシランを完全に反応させる。この場合の反応溶媒、反応温度等の条件は、前段のジアミンとの場合と同じである。アンモニアの添加量は、反応しないで残っているハロゲン原子の量によって決まる。即ち、ハロケイ素化合物のアンモノリシスに必要な理論量は、添加したジアミンの量水の量から計算できるが、アンモニアは過剰になっても構わないため、通常理論量より過剰な量で用いられる。圧力は一般的に常圧下から加圧下であるが、窒素加圧下が好ましい。本反応においてHClが生成するが、これはトリエチルアミンあるいはアンモニア等の塩基で塩を作り、目的物質と分離することができる。このようにして製造された共重合ポリマーと副生塩化アンモニウム或いはアミン塩を濾別し、この濾液を減圧下で溶媒を除去すれば、目的のケイ素含有共重合ポリマーが得られる。

このポリマーは脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、アルコール、エステル、ケトン等の一般的有機溶媒に可溶である。こうして得られたベースポリマーは、大気中或いは窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、例えば350℃から550℃の高温で、0.05から2.0時間焼成すれば、高温に耐え、優れた機械的特性と可撓性を備え、ほぼ或いは完全な無着色で透明性に優れ、低比誘電率を有する硬化物が得られる。

本発明においてベースポリマーとして用いられるケイ素含有共重合ポリマーは、数平均分子量が500～1,000,000であることが好ましい。これは、ケイ素含有共重合ポリマーの数平均分子量が500より小さい場合には、粘度が低く塗布性が悪くなり、また1,000,000を超える場合にはポリマーの安定性が悪くなり、取扱いにくいとい



う問題があるからである。前記ケイ素含有共重合体ポリマーの数平均分子量は、より好ましくは800～100,000であり、更に好ましくは1,000～10,000である。

(架橋剤)

5       ベースポリマーを架橋する架橋剤としては、例えば、ケイ素含有架橋剤及び熱により酸を発生する化合物が挙げられる。

ケイ素含有架橋剤としては、例えば

- ① 一般式： $\text{Si}(\text{NCO})_4$ で表されるテトライソシアネートシラン、  
、  
10   ② 一般式： $\text{R}^{11}\text{Si}(\text{NCO})_3$ で表されるトリイソシアネートシラン、  
、  
③ 一般式： $\text{Si}(\text{OR}^{12})_4$ で表されるテトラアルコキシシラン、及び  
④ 一般式： $\text{R}^{13}\text{Si}(\text{OR}^{14})_3$ で表されるトリアルコキシシラン  
15   が好ましいものとして挙げられる。

上記式中、 $\text{R}^{11}$ はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基などを表し、好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。  
また、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ は各々独立にアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、ブチル基である。さらに、 $\text{R}^{13}$ は水素原子、アルキル基、  
20   アリール基、アルケニル基などを表し、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基である。これらケイ素含有架橋剤は単独で用いられてもよいし、二種以上が併用されてもよい。

上記ケイ素含有架橋剤を具体的に例示すると、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン、エチルトリイソシアネートシラン、フェニルトリイソシアネートシラン、ビニルトリイソシアネートシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブト

25

キシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが代表的なものとして挙げられ、テトライソシアネートシラン、メチルトリイソシアネートシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシランが好ましいものである。

また、酸を発生する化合物からなる架橋剤としては、主鎖が耐熱性の高いベンゼン環で構成されている、ベンゼン環を有する過酸化物が好ましい。ベンゼン環を有する過酸化物としては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが好ましいものとして挙げられる。これら酸を発生する化合物は、単独で用いられても、二種以上が併用されてもよい。

架橋剤の使用量は、目的とする架橋度、用いられる架橋剤の種類、架橋温度、周囲雰囲気等により異なるし、ベースポリマー中のSi-H基の量によっても異なる。しかし、例えば、先ず溶剤可溶性の架橋ケイ素含有共重合ポリマーを一旦形成し、この形成された溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを用い、焼成により、硬化物を形成する場合には、硬化速度及び硬化物の耐熱性を考慮すると、通常、ベースポリマーに対し、0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%の量である。また、架橋剤を含有するケイ素含有共重合ポリマー組成物から溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを一旦得ることなく焼成により架橋・硬化して直接硬化物を形成する場合においても、上記溶剤可溶性の架橋ケイ素含有共重合ポリマーを得る際の量と同程度の量で用いれば充分

である。

(架橋促進剤)

架橋反応を促進するために、必要であればケイ素含有共重合ポリマー組成物には、架橋促進剤が用いられてもよい。この架橋促進剤としては、熱あるいは光により酸を発生する化合物が好ましく用いられる。したがって、架橋剤として用いられる酸を発生する化合物が架橋促進剤として用いられてもよい。これら熱あるいは光により酸を発生する化合物としては、例えば、パーオキシエステル類、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキサイド類等が挙げられる。これら化合物の具体例としては、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(4,4-ジ $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、3,3',4,4'-テトラ( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等が挙げられるが、本発明で用いることができる架橋促進剤がこれらに限られるものではない。これら架橋促進剤は、通常、ベースポリマーに対し、0.01~20%、好ましくは0.1~10%の量で用いられる。架橋促進剤は、常温でポリマーに添加するだけで良い。

(溶剤)

本発明のケイ素含有共重合ポリマー組成物を用いて溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを製造する際には、通常ベースポリマー及び架橋剤を溶剤に溶解した状態で、ベースポリマーと架橋剤との反応が進められる。また、本発明のケイ素含有共重合組成物を用い、溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを一旦得ることなく、架橋硬化を行う場合においても、基体等への該組成物の被膜を形成する際に、ベースポリマー及び架橋剤を溶剤に溶解して塗布することが必要な場合もある。

これらベースポリマー及び架橋剤、さらにはその他の添加剤を溶解す

るために用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、ジペンテン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン、*p*-メンタン等の脂環族炭化水素；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル（DBE）等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等を使用することが好ましい。これらの中ではキシレン等の芳香族炭化水素、DBE等のエーテル類、PGMEA等が特に好ましいものである。これらの溶剤は単独で用いられてもよいし、二種以上を併用してもよい。溶剤の使用量は、ケイ素含有共重合ポリマー組成物あるいは溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーがどのような目的で用いられるか、また、ベースポリマーの種類などによって異なるものであるが、

基材に前記組成物あるいはポリマーを適用できる範囲であればどのよう

な量であつてもよい。

(架橋条件)

溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを製造する際のベースポリマーと架橋剤の反応条件は、前記したように使用するベースポリマー、架橋剤、反応溶媒、架橋促進剤等の添加剤の種類、使用の有無等により異なるものの、通常 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度で、反応時間は通常 $0.05\sim 5$ 時間、好ましくは $1\sim 3$ 時間で行われる。

(被膜形成及び焼成条件)

ベースポリマーと架橋剤の反応物である溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーは、通常上記例示されている溶剤に溶解されて、適度の粘度とされ、スピンコート、バーコート、ロールコート、浸漬コートなど従来周知の方法により基体に塗布される。ベースポリマーの被膜では、被膜の硬化のためには $400^{\circ}\text{C}$ 程度の高温での焼成が必要とされるが、架橋剤と反応された本発明のベースポリマーの被膜は、 $300^{\circ}\text{C}$ 以下の温度により硬化し、耐熱性で、機械的強度が大きく、大気中の加熱によっても無色透明で、低い比誘電率を有するハードコーティング被膜が形成される。硬化温度は、前記したように通常 $150^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $200^{\circ}\text{C}$ 以上、更に好ましくは $250^{\circ}\text{C}$ 程度である。また、本発明のケイ素含有共重合ポリマー組成物、或いは溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマー組成物を例えばガラス基板上に塗布して架橋硬化被膜を形成し、形成された被膜をガラス基板から剥離すればフィルム単体を得ることができる。このフィルムは、高温に耐え、優れた機械的特性と可撓性を備え、ほぼ或いは完全な無着色で透明性に優れ、低い比誘電率を有するフィルムである。この焼成温度は、本発明の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの被膜の硬化についてのみでなく、被膜以外の形

態で用いられる場合、或いは溶剤に溶解しない状態で用いられる場合、本発明のケイ素含有共重合ポリマー組成物が、直接硬化される場合などにおいても同様である。

こうして得られた被膜或いはフィルムは、前記したような、PDP背  
5 面板用或いは前面板用誘電体層、PDPリブ（隔壁）用材料並びにPDP真空封止剤、LCDあるいは半導体素子の層間絶縁膜、表示素子の前面表示板、600℃低温プロセス対応PMD材料、電線被覆層等のごとき用途に利用することができる。また、本発明の架橋剤と反応したベースポリマーは、光ファイバー材料、接着剤、セラミックスとの複合材、  
10 耐熱性系などの材料としても利用が可能である。

さらに、得られた被膜は耐アルカリ性などの耐薬品性にも優れているため、強アルカリ液であるインクジェットプリンターのインクが接触する部分に保護膜として被膜を形成してやることにより、強アルカリ液に対する保護が可能となる。耐アルカリ性が要求される部材を本発明の組  
15 成物あるいは溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの硬化物により構成することも可能である。また、ベースポリマーと架橋剤の反応物は、塗布により一回当りの塗布膜厚を20～100μmの厚みで形成することができ、架橋剤と反応していないベースポリマーを用いる場合に比べ一回当たりの塗布膜厚を厚く形成することができる。このため、厚膜  
20 が要求される層間絶縁膜或いはPDPの誘電体膜などの形成に適したものである。

本発明の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの硬化物をFPDに用いる一例を、第1図を参照しつつ、PDPの製造を例に挙げて簡単に説明する。

25 (1) ケイ素含有共重合ポリマー誘電体層4を有するプラズマディスプレイパネルの前面基板の形成

A C型プラズマディスプレイパネルの前面基板1には、通常のソーダ  
ライムガラス或いは高歪点ガラスが用いられ、該ガラスの背面基板10  
と向き合う片面にスパッタにより透明電極2（ITO膜）が、またこの  
透明電極2上に導電性の高いバス電極3（例えば印刷による厚膜材料に  
5 による銀電極、蒸着によるアルミニウム電極或いはスパッタリングによる  
Cr/Cu/Cr電極）がパターンニング配置される。この電極3上を、  
全面に亘って本発明に係る溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーで  
被覆し、250℃60分間焼成して、誘電体層4を形成させる。更に図  
示されていないシール層を印刷などにより形成した後、前記誘電体層表  
10 面を蒸着などの方法によりMgO保護層5で被覆する。

（2）ケイ素含有共重合ポリマー誘電体層7を有するプラズマディスプレイパネル背面基板の形成

背面ガラス基板10上には、一般にはシリコン酸化膜のパッシベー  
ション膜が設けられ、このパッシベーション膜上に前面基板の透明電極2  
と直交する形となるようにストライプ状のアドレス電極8が、厚膜銀ペ  
15 ースト或いは厚膜アルミニウムペーストの印刷、Cr-Cu-Crのス  
パッタ膜等により形成され、その後該電極を被覆するように背面基板全  
面に上記と同様にして本発明に係る溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポ  
リマーが塗布され硬化されて誘電体層7が形成される。更に、上記電極  
20 8に隣接、平行する形で多数の隔壁（リブ）6が形成され、各隔壁毎に  
赤、青、緑の蛍光体9がアドレス電極8上及び隔壁6側面に形成される  
。その後図示しないシール層を形成する。

但し、前記誘電体層7は、電極間のリークを防止するための絶縁層と  
しての役目と放電時の輝度向上のための反射板としての役目を有するも  
25 のであるため、輝度向上のために適当な無機顔料或いは無機フィラー等  
が配合されるのが好ましい。これら無機顔料等の配合は、ケイ素含有共

重合ポリマー中にその適当量を添加することにより行ない得る。

### (3) プラズマディスプレイパネルの組み立て

このようにして製造された前面板及び背面板を組み立て、排気後ガスを封入することによりプラズマディスプレイパネルが得られる。

- 5 上記溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの焼成により、電極膜上には、透明性、平面特性、耐熱性、機械的強度に優れ、誘電率の低い誘電体層が形成される。なお、基板上に電極を設ける際、蒸着などにより導電膜が全面に形成される場合は、ホトレジストなどを用いてパターンニングを行った後、導電膜をエッチングすることにより所望のパターン
- 10 を有する電極を形成することができる。また、上記例においては前面基板上及び背面基板上の誘電体層をいずれも本発明に係る溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを用いて形成したが、いずれか一方が前記ケイ素含有共重合ポリマーを用いて形成されていてもよい。また隔壁も本発明の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーを用いて形成すること
- 15 もできる。

発明を実施するための最良の態様

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

20

### 製造例

- 恒温槽内に設置した反応容器を乾燥窒素で置換した後、キシレン 1 0 0 0 m l にフェニルトリクロロシラン ( $\text{PhSiCl}_3$ ) 4 7 g (0 . 2 2 2 m o l )、ジフェニルジクロロシラン ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ) 5 6 g (0 . 2 2 2 m o l )、メチルジクロロシラン ( $\text{MeSiHCl}_2$ ) 3 . 8 g (0 . 0 3 3 m o l ) 及び 1 , 4 - ビス (ジメチルクロロシリル)
- 25



ベンゼン 50 g (0.19 mol) を溶解させたものを投入した。次に、反応容器内温度を  $-5^{\circ}\text{C}$  に設定し、所定の温度に達した後、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 13.0 g (0.7222 mol) をピリジン 1000 ml に溶解させた溶液を、約 30 ml/min の速度で反応容器に注入した。この時、注入とともにハロシランと水との反応が起こり、容器内温度が  $-2^{\circ}\text{C}$  まで上昇した。水とピリジン混合溶液の注入が終了した後、1 時間攪拌を続けた。その後、未反応のクロロシランを完全に反応させる目的でアンモニアを 2 Nl/min の速度で 10 分間注入し攪拌した。反応終了後、乾燥窒素を吹き込み未反応のアンモニアを除去した後、窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液約 2,300 ml を得た。この濾液を減圧下で溶媒置換したところ、100 g の無色透明な粘性樹脂（ベースポリマー）が得られた。

得られた樹脂の数平均分子量は 2,200 であった。また IR スペクトル分析の結果、波数  $3350\text{ cm}^{-1}$  に N-H 基に基づく吸収； $2160\text{ cm}^{-1}$  に Si-H に基づく吸収； $1140\text{ cm}^{-1}$  に Si-Ph 基に基づく吸収； $1060-1100\text{ cm}^{-1}$  に Si-O に基づく吸収； $1020-820\text{ cm}^{-1}$  に Si-H 及び Si-N-Si に基づく吸収； $3140$ 、 $2980$ 、 $1270\text{ cm}^{-1}$  に C-H に基づく吸収； $810$ 、 $780\text{ cm}^{-1}$  にベンゼン環の C-H に基づく吸収が確認された。

さらにこのポリマーの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、 $\delta$  7.2 ppm (br,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )、 $\delta$  4.8 ppm (br, SiH)、 $\delta$  1.4 ppm (br, NH)、 $\delta$  0.3 ppm (br,  $\text{SiCH}_3$ ) の吸収が確認された。

なお、得られたポリマーをガラス基板上に 50 ミクロンの厚さに塗布し、大気中  $400^{\circ}\text{C}$ 、1 時間及び窒素中  $500^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の条件でそれぞれ硬化させ、透過率及び比誘電率の測定を実施した。その結果、クラ

ックの発生及び剥離もなく、透過率は98%以上であり、比誘電率は2.8であった。

#### 実施例 1

5       上記製造例で得られたベースポリマー10gをキシレンで約40%に調整した後、テトライソシアネートシランをポリマーに対して5重量% (0.5g) 添加し、約60℃の温度で1時間攪拌反応させた。反応液を0.2ミクロンのシリンジフィルターで濾過し、GPCにて数平均分子量を測定したところ2,300であり、ベースポリマーに比べて殆ど変化しなかった。FT-IRにて結合状態を調べたところ、2300 cm<sup>-1</sup>近傍にベースポリマーにはないピークが観測され、波数からイソシアネート基に起因するピークと判断された。このFT-IRの結果からイソシアネート基の付加が確認された。

15       次に反応液をシリコンウエハーにスピンコートにて約800nmの膜厚になるよう調整し、塗布した。次いで、反応液が塗布されたシリコンウエハーをマッフル炉にて大気中250℃で60分間処理し、膜を硬化させた。得られたシリコンウエハー上の膜について、膜密度、比誘電率、溶剤耐性を調べた。溶剤耐性は、下記の方法により評価した。その結果、膜密度は1.30、比誘電率は2.73、溶剤耐性は100%であった。硬化膜の評価結果から、硬化膜は、優れた耐溶剤性を示すことが分る。

#### 〔溶剤耐性の評価方法〕

25       硬化した膜をキシレン中に5分間浸漬し、浸漬前後の膜厚を測定し、膜厚残存率をもって溶剤耐性とした。この試験においては、硬化が不十分な場合、硬化膜は有機溶剤に溶けることとなる。

## 比較例 1

上記製造例で製造されたベースポリマーを用いるが、架橋剤を用いることなく実施例 1 と同様の方法にて膜を作成し、硬化温度を変えて膜物性を測定した。結果を表 1 に示す。評価結果から、ベースポリマーでは、350℃の硬化でも十分な溶剤耐性は得られないことが分る。

表 1

	膜密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	比誘電率	溶剤耐性 (%)
250℃	1.24	2.89	54
300℃	1.22	2.88	86
350℃	1.25	2.88	94
400℃	1.30	2.95	100

実施例 1 と比較例 1 の対比から、架橋剤の添加反応により、他の物性はあまり変わることなく、硬化温度を 250℃にまで低下できることが分る。比較例 1 の評価から、ベースポリマーは 350℃の硬化でも十分な硬化は行なわれない。一方、架橋剤を入れたものは 250℃で十分な硬化が起る。即ち架橋剤の添加により、低温硬化が可能となったものである。

## 15 実施例 2 ～ 7

架橋剤の種類、添加量を表 2 に示す条件に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ベースポリマーを架橋剤と反応させた。また実施例 1 と同様にして、得られたポリマーの数平均分子量を測定した。結果を表 2 に示す。

更に、得られた反応液を実施例 1 と同様の硬化条件で硬化し、実施例 1 同様にして、硬化膜の膜密度、比誘電率、溶剤耐性を評価した。結果を表 3 に示す。

表 2

	架 橋 剤	添加量 (w t %)	数平均分子量
実施例 1	テトライソシアネートシラン	5	2 3 0 0
実施例 2	テトライソシアネートシラン	1 0	2 3 5 0
実施例 3	メチルトリイソシアネートシラン	5	2 2 5 0
実施例 4	テトラメトキシシラン	5	2 2 6 0
実施例 5	テトラメトキシシラン	1 0	2 3 0 0
実施例 6	テトラメトキシシラン	1 5	2 3 5 0
実施例 7	メチルトリメトキシシラン	5	2 2 5 0

5

表 3

	膜密度 (g / c m <sup>3</sup> )	比誘電率	溶剤耐性 (%)
実施例 1	1 . 3 0	2 . 7 3	1 0 0
実施例 2	1 . 2 9	3 . 1 1	1 0 0
実施例 3	1 . 3 1	2 . 8 8	1 0 0
実施例 4	1 . 2 7	2 . 8 9	1 0 0
実施例 5	1 . 2 3	2 . 8 9	1 0 0
実施例 6	1 . 2 2	2 . 8 8	9 8
実施例 7	1 . 2 6	2 . 8 9	1 0 0

これら実施例 1～7 により得られた硬化膜は、窒素中 600℃の耐熱性、無色で 99.5% (550 nm) の透明性、高い耐エッチング性、高い耐アルカリ性を有していた。また、実施例の硬化膜は、減圧下、400℃以上に加熱した場合にガスの発生は見られなかった。

5

#### 実施例 8

上記製造例で得られたベースポリマー 10 g をキシレンで約 40% に調整した後、BTTB (3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン) を 0.5 g 添加し、室温にて攪拌混合した。混合後、0.2 ミクロンのシリンジフィルターで濾過し、GPC にて数平均分子量を測定したところ 2,250 であり、ベースポリマーに比べて殆ど変化しなかった。

10

15

次に、混合液をシリコンウェハーにスピンコートにて約 800 nm の膜厚になるよう調整し、塗布した。次いで、混合液が塗布されたシリコンウェハーをマッフル炉にて大気中 250℃で 60 分間処理し、膜を硬化させた。得られたシリコンウェハー上の膜について、実施例 1 と同様にして、膜密度、比誘電率、溶剤耐性を評価した。その結果、膜密度は 1.32、比誘電率は 2.80、溶剤耐性は 100% であった。硬化膜の評価結果から、硬化膜は優れた溶剤耐性を示すことが分かる。

20

#### 実施例 9～12

BTTB 添加量を変え、他は実施例 8 と同様の条件で硬化膜を得、膜密度、比誘電率、耐溶剤性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

	B T T B 添加量 (重量%)	膜密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	比誘電率	耐溶剤性 (%)
実施例 8	5	1.82	2.80	100
実施例 9	0.1	1.25	2.85	65
実施例 10	0.5	1.28	2.84	98
実施例 11	1.0	1.30	2.82	100
実施例 12	10.0	1.31	2.85	100

表 4 から、架橋剤の添加量はその硬化を考慮すると 0.5 重量%以上  
 が望ましいことが分かる。また上限に関しては、耐熱性の観点から 10  
 重量%以下が適当である。

#### 実施例 13 (可視領域での透過率)

実施例 1 で得られた反応液を石英基板上に厚さ  $10 \mu\text{m}$  になるように  
 スピンコートで塗布し、大気中  $250^\circ\text{C}$ 、60 分間処理した。得られた  
 膜の透過率を、紫外 (UV) - 可視分光光度計で測定し  
 た。可視領域 (波長:  $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ ) における透過率は 98  
 %であり、非常に優れた透明性を有していた。

#### 実施例 14 ~ 24

実施例 2 ~ 12 の反応液を用いることを除き、実施例 13 と同様にし  
 て被膜を形成し、実施例 13 と同様にして紫外 (UV) - 可視分光  
 光度計で形成された被膜の透過率を測定した。結果を表 5 に  
 示す。

表 5

	反応液	透過率 (400~800nm) %
実施例 1 3	実施例 1 の反応液	9 8
実施例 1 4	実施例 2 の反応液	9 7 . 5
実施例 1 5	実施例 3 の反応液	9 8
実施例 1 6	実施例 4 の反応液	9 8
実施例 1 7	実施例 5 の反応液	9 8
実施例 1 8	実施例 6 の反応液	9 7 . 5
実施例 1 9	実施例 7 の反応液	9 8
実施例 2 0	実施例 8 の反応液	9 8
実施例 2 1	実施例 9 の反応液	9 8
実施例 2 2	実施例 1 0 の反応液	9 8
実施例 2 3	実施例 1 1 の反応液	9 8
実施例 2 4	実施例 1 2 の反応液	9 7 . 5

これら実施例及び比較例の結果から、本発明のケイ素含有共重合ポリ  
 マー組成物あるいは該組成物を架橋した溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重  
 5 合ポリマーを用いて硬化を行うことにより、架橋剤を用いないベースポ  
 リマーの400℃の硬化温度に比べはるかに低い温度である、例えば2  
 50℃という温度で、硬化を行なうことができることが分かる。またこ  
 れにより得られた硬化物の諸物性は、架橋剤を用いることなく400℃  
 で硬化したベースポリマーの硬化物の諸物性と比べ遜色がないか、ある  
 10 いはそれ以上の優れた物性を有する完全硬化膜を得ることができること  
 も分かる。これにより、FPDを含む広範囲での用途においてのケイ素

含有共重合ポリマーの使用が可能となった。

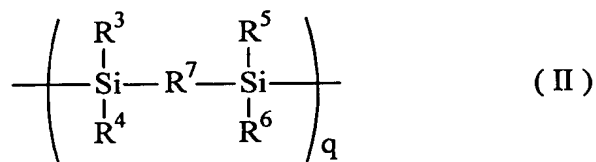
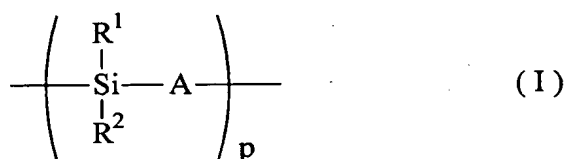
#### 発明の効果

以上述べたように、本発明により、低温における大気中での硬化によ  
5 っても、高耐熱性、高光透過率、低い比誘電率、高耐薬品性を有し、機  
械的強度も強く、可撓性を示す硬化物を得ることができる。また、減圧  
下で400℃以上に加熱してもガスを発生することがなく、PDP誘電  
体層の製造プロセスへの適用が可能となった。これにより硬化時、窒素  
雰囲気、高温などの特別の条件を設定する必要がなくなり、低コストで  
10 硬化物を得ることができると共に、シリコン含有共重合ポリマーの広範  
囲の用途での工業的利用が可能となった。



## 請 求 の 範 囲

1. 数平均分子量が500～1,000,000であり、少なくとも下記一般式（I）及び（II）で表される構造単位を含むケイ素含有共重合  
 5 ポリマーと架橋剤を含有することを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー組成物。

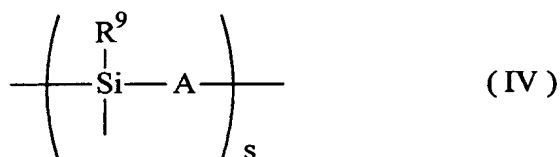
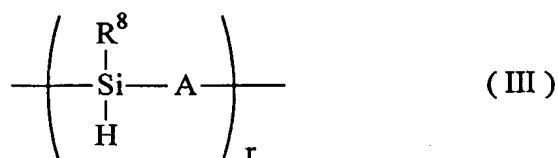


〔上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{R}^7$ は二価の基を表し、 $\text{A}$ は $\text{NH}$ 又は $\text{O}$ を表す。また、構造単位（I）及び  
 15 （II）はランダムであり、それぞれのモル比 $p$ 及び $q$ はゼロを除く任意の数であり、共重合ポリマー中の $\text{Si}-\text{O}$ 結合及び $\text{Si}-\text{N}$ 結合の割合は、

$$\text{Si}-\text{O} / (\text{Si}-\text{N} + \text{Si}-\text{O}) = 0.01 \sim 0.99$$

である。]

2. 前記ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式（III）及び（IV）の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。



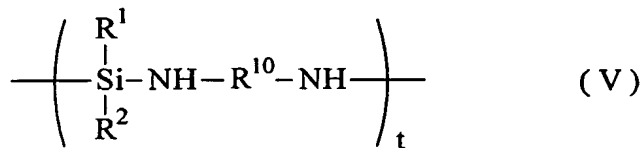
5

〔上式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{A}$ は $\text{NH}$ 又は $\text{O}$ を表す。また、ポリマー中の構造単位 (I) から (IV) はランダムであり、それぞれ

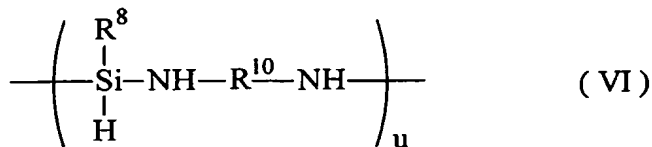
10 のモル比  $p$ 、 $q$ 、 $r$  及び  $s$  は以下の関係をとる。

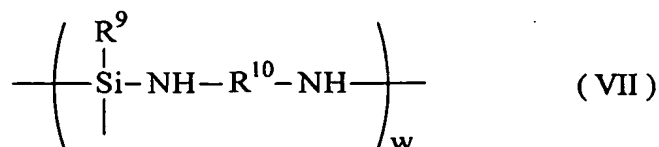
$$q / (p + q + r + s) = 0.01 \sim 0.99$$

3. 前記ケイ素含有共重合ポリマーが更に下記一般式 (V)、(VI) 及び (VII) の少なくとも一種の構造単位を含むことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。



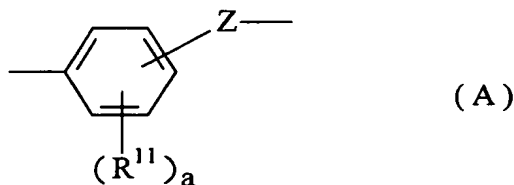
15



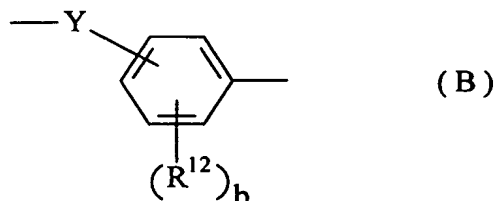


〔上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基又はアルコキシ基であり、 $\text{R}^{10}$ は二価の芳香族基である。また、構造単位 (V) ~ (VII) はランダムであり、 $t$ 、 $u$  及び  $w$  はゼロを除く任意の数である。〕

4. 前記二価の芳香族基がアラルキレン基、ナフチレン基又は下記一般式 (A) で表される基であることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。



〔上式中、 $\text{R}^{11}$ はハロゲン原子又は低級アルキル基、 $a$ は0~4の整数、 $Z$ は直接結合しているか又は下記一般式 (B) で表される基である。〕



〔式中、 $\text{R}^{12}$ はハロゲン原子又は低級アルキル基、 $b$ は0~4の整数、 $Y$ は直接結合しているか又は二価の基である。〕

5. 前記架橋剤が、ケイ素含有架橋剤であることを特徴とする請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物

。

6. 前記ケイ素含有架橋剤が、テトライソシアネートシラン、トリイソシアネートシラン、テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物において、更に架橋促進剤が含有されていることを特徴とするケイ素含有共重合ポリマー組成物。

8. 前記架橋剤が、熱により酸を発生する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

9. 前記熱により酸を発生する化合物が、ベンゼン環を有する過酸化物であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

10. 前記過酸化物が3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン又はその誘導体であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物。

11. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物を加熱することにより形成された架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

12. 請求の範囲第11項に記載の架橋ケイ素含有共重合ポリマーが溶剤可溶性であることを特徴とする架橋ケイ素含有共重合ポリマー。

13. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物を150℃以上の温度で加熱することを特徴とするケイ素含有共重合ポリマーの硬化方法。

14. 請求の範囲第12項に記載の溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポ

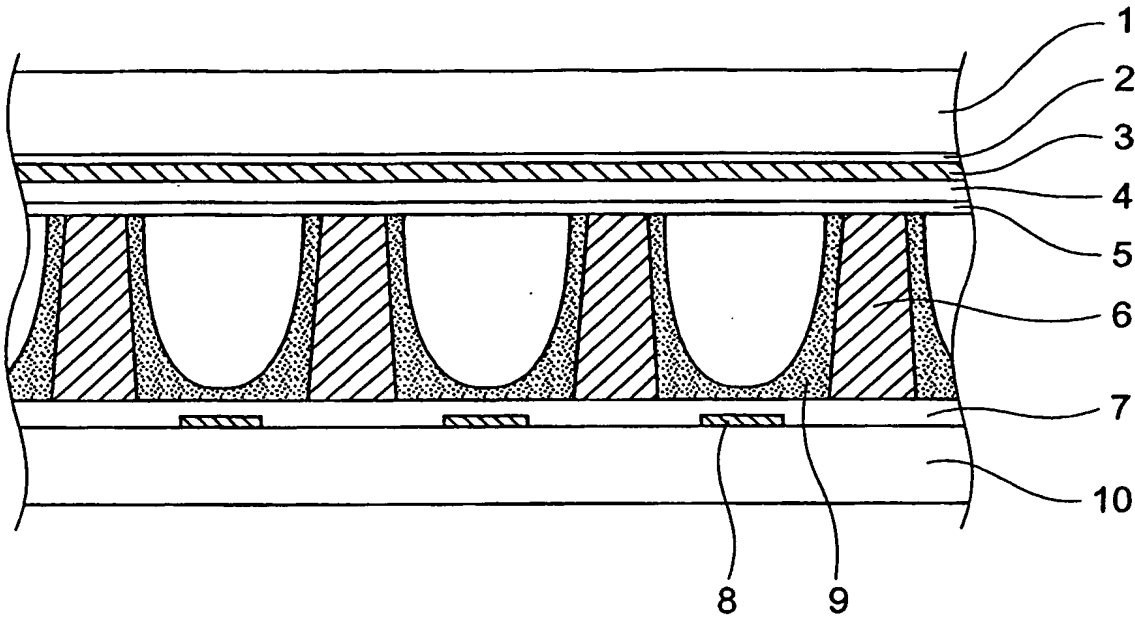
リマーの溶剤溶液を基材に塗布し、150℃以上の温度で加熱することを特徴とする溶剤可溶性架橋ケイ素含有共重合ポリマーの硬化方法。

15. 請求の範囲第13項又は第14項の方法で加熱硬化されたフィルムまたは被膜。

5 16. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物の架橋硬化物を誘電体層、隔壁（リブ層）及び／又は真空封止剤として有するプラズマディスプレイ表示装置。

10 17. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のケイ素含有共重合ポリマー組成物の架橋硬化物を層間絶縁膜及び／又は配向膜として有する液晶表示装置。

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04336

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L83/14, C08G77/54, G02F1/1333, C08J5/18, H01J11/02, G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G77/00-62, C08J5/18, G02F1/1333, C08L83/00-16, H01J11/02, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L, CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 02/081553 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.), 17 October, 2002 (17.10.02), Claims 1 to 9 & JP 2002-293941 A	1-17
A	JP 8-245880 A (Tonen Corp.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-17
A	US 3655615 A (Midland Silicones Ltd.), 11 April, 1972 (11.04.72), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 June, 2003 (30.06.03)

Date of mailing of the international search report  
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04336

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-170914 A (Bayer AG.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claims 1 to 5 & EP 511568 A1 & US 5250648 A	1-17
A	JP 8-231727 A (Tonen Corp.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims 1 to 7 & EP 702049 A1 & US 5596062 A	1-17
A	JP 9-188765 A (Tonen Corp.), 22 July, 1997 (22.07.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-17
A	JP 9-188851 A (Tonen Corp.), 22 July, 1997 (22.07.97), Claim 1 (Family: none)	1-17
P, A	JP 2002-304949 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 18 October, 2002 (18.10.02), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-17
A	JP 11-195382 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-17
A	JP 62-88327 A (Allied Corp.), 22 April, 1987 (22.04.87), Claims 1 to 13 & EP 218117 A2	1-17



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 83/14, C08G 77/54, G02F 1/1333,  
C08J 5/18, H01J 11/02, G02F 1/1337,

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 77/00-62, C08J 5/18, G02F 1/1333,  
C08L 83/00-16, H01J 11/02, G02F 1/1337,

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	WO 02/081553 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 2002.10.17, 請求の範囲1~9 & JP 2002-293941 A	1-17
A	JP 8-245880 A (東燃株式会社) 1996.09.24, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-17
A	US 3655615 A (Midland Silicones Limited) 1972.04.11, claim 1~6 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰



4J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-170914 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1993.07.09, 請求項1~5 & EP 511568 A1 & US 5250648 A	1-17
A	JP 8-231727 A (東燃株式会社) 1996.09.10, 請求項1~7 & EP 702049 A1 & US 5596062 A	1-17
A	JP 9-188765 A (東燃株式会社) 1997.07.22, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 9-188851 A (東燃株式会社) 1997.07.22, 請求項1 (ファミリーなし)	1-17
PA	JP 2002-304949 A (クラリアントジャパン株式会社) 2002.10.18, 請求項1~4 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 11-195382 A (松下電器産業株式会社) 1999.07.21, 請求項1~5 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 62-88327 A (アライド・コーポレーション) 1987.04.22, 特許請求の範囲第1~13項 & EP 218117 A2	1-17